

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-89455

(P2000-89455A)

(43) 公開日 平成12年3月31日 (2000.3.31)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
G 0 3 F 7/027		G 0 3 F 7/027	2 H 0 2 5
7/00	5 0 3	7/00	2 H 0 9 6
7/029		7/029	
7/09	5 0 1	7/09	5 0 1

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 30 頁)

(21) 出願番号	特願平10-257893	(71) 出願人	000005968 三菱化学株式会社 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号
(22) 出願日	平成10年9月11日 (1998.9.11)	(72) 発明者	浦野 年由 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地 三菱化学株式会社横浜総合研究所内
		(72) 発明者	桧野 悦子 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地 三菱化学株式会社横浜総合研究所内
		(74) 代理人	100103997 弁理士 長谷川 曉司

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光重合性画像形成材

(57) 【要約】

【課題】 近赤外線領域の光に対して高感度を示し、経時安定性に優れると共に、紫外線領域の光に対しては感応せず、白色蛍光灯下における取扱性にも優れた光重合性画像形成材を提供する。

【解決手段】 圧着したガムテープの剥離強度が500 g/cm以下の表面を有する支持体の該表面に、下記の (A) 成分と、(B-1) 成分と (B-2) 成分、又は、(B) 成分と (C) 成分、を含有する光重合性組成物の層が形成されてなる光重合性画像形成材。

(A) エチレン性不飽和化合物

(B-1) ポリメチン鎖を介して複素環が結合された構造のシアニン系色素カチオン

(B-2) 有機硼素アニオン

(B) ポリメチン鎖を介して複素環が結合された構造のシアニン系色素カチオンと、有機硼素アニオン以外の対アニオンとの塩

(C) ハロメチル基含有化合物

【特許請求の範囲】

【請求項1】 圧着したガムテープの剥離強度が500 g/cm以下の表面を有する支持体の該表面に、下記の

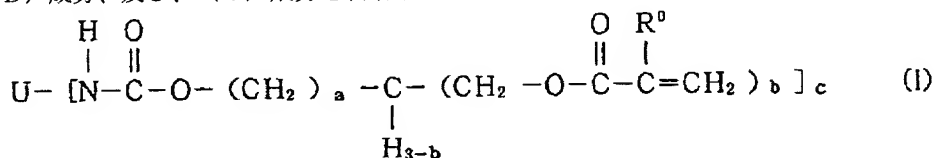
(A)成分、及び、(B-1)成分、(B-2)成分を含有する光重合性組成物の層が形成されてなることを特徴とする光重合性画像形成材。

(A) エチレン性不飽和化合物

(B-1) ポリメチン鎖を介して複素環が結合された構造のシアニン系色素カチオン

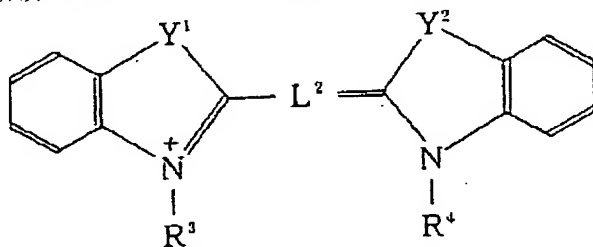
(B-2) 有機硼素アニオン

【請求項2】 圧着したガムテープの剥離強度が500 g/cm以下の表面を有する支持体の該表面に、下記の(A)成分、(B)成分、及び、(C)成分を含有する*



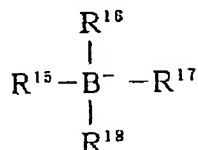
〔式(I)中、R⁰は水素原子又はメチル基を示し、Uはイソシアネート残基を示し、aは0～3の整数、bは1～3の整数、cは1～3の整数である。〕

【請求項4】 (B-1)成分のシアニン系色素カチオン、又は、(B)成分におけるシアニン系色素カチオン※



(VI)

〔式(VI)中、Y¹及びY²は各々独立して、ジアルキルメチレン基又は硫黄原子を示し、R³及びR⁴は各々独立して、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアルケニル基、置換基を有していてもよいアルキニル基、又は置換基を有していてもよいフェニル基を示し、L²は置換基を有していてもよいトリ、ペンタ、ヘプタ、ノナ、又はウンデカメチン基を示し、該ペンタ、ヘプタ、ノナ、又はウンデカメチン基上の2つの置換基が互いに連結して炭素数4～7のシクロ★



〔式(IX)中、R¹⁵、R¹⁶、R¹⁷、及びR¹⁸は各々独立して、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアルケニル基、置換基を有していてもよいアルキニル基、置換基を有していてもよいフェニル基、又は複素環基を示し、これらは互いに連結して環状構造を形成していてもよく、これらのうち少なくとも一

*光重合性組成物の層が形成されてなることを特徴とする光重合性画像形成材。

(A) エチレン性不飽和化合物

(B) ポリメチン鎖を介して複素環が結合された構造のシアニン系色素カチオンと、有機硼素アニオン以外の対アニオンとの塩

(C) ハロメチル基含有化合物

【請求項3】 (A)成分のエチレン性不飽和化合物として下記一般式(I)で表される(メタ)アクリロイルオキシアルキル基含有ウレタン化合物を含有する請求項1又は2に記載の光重合性画像形成材。

【化1】

※が下記一般式(VI)で表されるインドール系又はベンゾチアゾール系色素カチオンである請求項1乃至3のいずれかに記載の光重合性画像形成材。

【化2】

★アルケン環、シクロアルケノン環、シクロアルケンジオン環、又はシクロアルケンチオン環を形成していてもよく、縮合ベンゼン環は置換基を有していてもよく、その場合、隣接する2つの置換基が互いに連結して縮合ベンゼン環を形成していてもよい。〕

【請求項5】 (B-2)成分の有機硼素アニオンが下記一般式(IX)で表されるものである請求項1、又は、3乃至4のいずれかに記載の光重合性画像形成材。

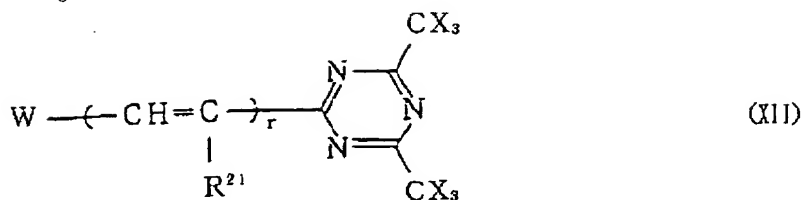
【化3】

(IX)

つは置換基を有していてもよいアルキル基である。〕

【請求項6】 (C)成分のハロメチル基含有化合物が下記一般式(XII)で表されるビス(トリハロメチル)ー s-トリアジン化合物である請求項2乃至4のいずれかに記載の光重合性画像形成材。

【化4】



〔式(XII) 中、Xはハロゲン原子を示し、Wは置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアリール基、又は置換基を有していてもよい複素環基を示し、R²¹は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、又はアリール基を示し、rは0～2の整数である。〕

【請求項7】 支持体がアルミニウム板である請求項1乃至6のいずれかに記載の光重合性画像形成材。

【請求項8】 画像形成材が平版印刷版である請求項1乃至7のいずれかに記載の光重合性画像形成材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、光重合性画像形成材に関し、特に、近赤外レーザー光に対して高感度を示し、平版印刷版、印刷校正用カラーブルーフ、液晶ディスプレイやプラズマディスプレイ用カラーフィルターレジスト、半導体素子の集積回路用フォトレジスト、配線板やグラビア製版用銅エッチングレジスト等の各種感光材として好適に用いられる光重合性画像形成材に関する。

【0002】

【従来の技術】従来より、光重合性組成物の露光による画像形成方法として、例えば、エチレン性不飽和化合物と光重合開始剤系、或いは更に有機高分子結合材等からなる光重合性組成物の層を支持体表面に形成し、画像露光して露光部のエチレン性不飽和化合物を重合、硬化させた後、非露光部を溶解除去することにより硬化レリーフ画像を形成する方法、露光により光重合性組成物層の支持体への接着強度に変化を起こさせた後、支持体を剥離することにより画像を形成する方法、及び、光重合性組成物層の光によるトナー付着性の変化を利用した画像形成方法等の各種の方法が知られており、その光重合開始剤としては、いずれも、ベンゾイン、ベンゾインアルキルエーテル、ベンジルケタール、ベンゾフェノン、アントラキノン、ベンジルケトン、或いはミヒラケトン等の、400nm以下の紫外線領域を中心とした短波長の光に対して感応し得るものが用いられていた。

【0003】一方、近年、画像形成技術の発展に伴い、可視領域の光に対して高感度を示す感光性材料が強く要請され、例えば、アルゴンイオンレーザーの488nmの発振ビームを用いたレーザー製版方式に対応して500nm前後感度域を上げた光重合性組成物が多数提案され、更に、He-Neレーザーや半導体レーザーを用いたレーザー製版方式や、フルカラー画像の複製技法に対応して600nmを超える長波長領域の光に対する光

重合性組成物の研究も活発化している。

【0004】しかしながら、従来の光重合開始剤の活性ラジカル発生能力は、500nm以上、とりわけ600nmを越えた波長の光に対しては、光励起エネルギーの低下に伴って急激に感応性が減少することが知られており、このような長波長領域の光に対して従来より提案されている光重合性組成物は、いずれも感度的に満足できるものではなかった。

【0005】これに対して、半導体レーザーの著しい進歩によって700～1300nmの長波長領域の近赤外レーザー光源を容易に利用できるようになったことに伴い、該レーザー光を用いた画像形成方法が注目され、例えば、光重合開始剤系として、硼素アニオン含有塩色素を含有する光重合性組成物（例えば、特開昭62-143044号、特開昭62-150242号、特開平5-5988号、特開平5-197069号、各公報参照。）、特定のシアニン系色素とs-トリアジン系化合物とを含有する光重合性組成物（例えば、特開平4-31863号公報参照。）、特定のスクアリリウム系色素とs-トリアジン系化合物とを含有する光重合性組成物（例えば、特開平6-43633号公報参照。）等の層を支持体上に形成した光重合性画像形成材が提案されている。

【0006】しかしながら、近赤外レーザー光に感応する従来のこれら光重合性画像形成材は、光重合性組成物層の支持体に対する接着性が経時によって促進され、それにより、画像露光後の現像処理時に未露光部の除去が不十分となってその残渣が生じるという問題があり、加えて、白色蛍光灯下における取扱時に光重合反応が進行し、安定した品質のものが得られ難いという問題もあった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、前述の従来技術に鑑みてなされたものであって、従って、本発明は、近赤外線領域の光に対して高感度を示し、経時安定性に優れると共に、紫外線領域の光に対しては感応せず、白色蛍光灯下における取扱性にも優れた光重合性画像形成材を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、前記課題を解決すべく鋭意検討した結果、特定の表面物性を有する支持体上に特定の光重合開始剤系を含有する光重合性組成物の層を形成させた光重合性画像形成材が前記目的を達成できることを見出し本発明を完成したものであ

って、即ち、本発明は、圧着したガムテープの剥離強度が 500 g/cm 以下の表面を有する支持体の該表面に、下記の (A) 成分、及び、(B-1) 成分、(B-2) 成分を含有する光重合性組成物の層が形成されてなる光重合性画像形成材、を要旨とする。

(A) エチレン性不飽和化合物

(B-1) ポリメチン鎖を介して複素環が結合された構造のシアニン系色素カチオン

(B-2) 有機硼素アニオン

【0009】又、本発明は、圧着したガムテープの剥離強度が 500 g/cm 以下の表面を有する支持体の該表面に、下記の (A) 成分、(B) 成分、及び、(C) 成分を含有する光重合性組成物の層が形成されてなる光重合性画像形成材、を要旨とする。

(A) エチレン性不飽和化合物

(B) ポリメチン鎖を介して複素環が結合された構造のシアニン系色素カチオンと、有機硼素アニオン以外の対アニオンとの塩

(C) ハロメチル基含有化合物

【0010】

【発明の実施の形態】本発明において、光重合性画像形成材を構成する支持体は、圧着したガムテープの剥離強度が 500 g/cm 以下の表面を有することが必須である。ここで、ガムテープの剥離強度とは、支持体の表面にガムテープ (SLIONTEC 社製「SLION TAPE」) を 25°C 、 5 kg/cm^2 、 50 cm/分 で圧着した後、該支持体を固定台上に固定し、支持体よりガムテープを 180° 方向に 30 cm/分 の速度で引っ張って剥離する 180° 剥離試験における最大応力をガムテープの幅で除して得られる線張力 (g/cm) を言い、本発明においては、その剥離強度が 500 g/cm 以下であることが必須であり、 $50 \sim 350 \text{ g/cm}$ であるのが好ましい。ガムテープの剥離強度が前記範囲超過では、光重合性画像形成材として、経時により現像時の未露光部の除去が不十分となってその残渣が生じて経時安定性が劣ることとなり、一方、前記範囲未満では、光重合性組成物層の支持体への密着性に問題が生じ易い傾向となる。

【0011】尚、その支持体の材質としては、例えば、アルミニウム、マグネシウム、銅、亜鉛、クロム、ニッケル、鉄等の金属又はそれらを主成分とした合金の板、それらの金属又は合金をメッキ又は蒸着した金属板、それらの金属箔を貼着した紙、上質紙、アート紙、剥離紙等の紙、ガラス、セラミックス等の無機物板、ポリエチレンテレフタレート、ポリメチルメタクリレート、ポリアミド、ポリスチレン、ポリエチレン、ポリ塩化ビニル、セルローストリアセテート、セルロースアセテートブチレート等のプラスチックシート、それらのプラスチックを塗布した紙等が挙げられ、中で、アルミニウム板が特に好ましく、その厚さは、通常、 $0.01 \sim 1.0 \text{ mm}$

mm 、好ましくは $0.05 \sim 1 \text{ mm}$ 程度である。

【0012】アルミニウム板支持体は、その表面への光重合性組成物層の形成に先立ち、通常、脱脂処理、粗面化処理 (砂目立て処理)、陽極酸化処理、及び水洗浄処理等の表面処理が施される。

【0013】脱脂処理は、溶剤を用いて拭き取り、浸漬、蒸気洗浄する方法、アルカリ水溶液を用いて浸漬、噴霧した後、酸水溶液中で中和する方法、界面活性剤を用いて洗浄、噴霧する方法等の常法に従い、通常、室温 $\sim 80^\circ\text{C}$ 程度の温度で、1 秒 ~ 1 分程度の時間でなされる。

【0014】次いで施される粗面化処理 (砂目立て処理) は、ボール研磨法、ブラシ研磨法、ブラスト研磨法、ホーニング研磨法、パフ研磨法等の機械的処理方法、電解エッチング法、化学エッチング法等の常法に従ってなされる。中で、塩酸又は硝酸電解液中で交流又は直流により電解を行う電解エッチング法が好適であり、その際、酸濃度 $0.1 \sim 5$ 重量%で、印加電圧 $1 \sim 50 \text{ V}$ 、電流密度 $10 \sim 200 \text{ A/dm}^2$ 、電気量 $100 \sim 2000 \text{ C/dm}^2$ 、温度 $10 \sim 50^\circ\text{C}$ 程度の範囲内の条件でなされるのが好ましい。

【0015】次いで、電解エッチング法により粗面化された支持体は、表面のスマットの除去やピット形状のコントロール等のために、硫酸、過硫酸、燐酸、硝酸、塩酸、弗酸等の酸、又は、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリの水溶液に浸漬してデスマット処理が施されるのが好ましい。

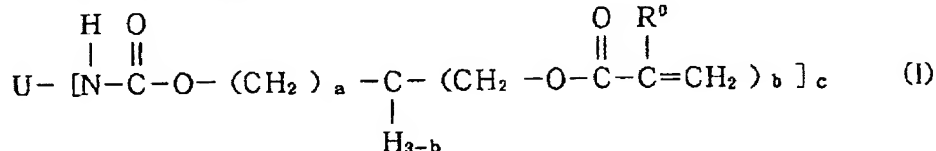
【0016】次いで施される陽極酸化処理は、硫酸、修酸、燐酸、クロム酸、マロン酸等の 1 種又は 2 種以上を含む水溶液を電解液とし、アルミニウム板を陽極として電解を行うことによりなされ、これにより形成される酸化皮膜量は、通常、 $1 \sim 50 \text{ mg/dm}^2$ である。中で、硫酸又は及び燐酸の水溶液を電解液とする方法が好適であり、具体的には、例えば、酸濃度 $10 \sim 50$ 重量%で、電流密度 $1 \sim 60 \text{ A/dm}^2$ 、温度 $5 \sim 50^\circ\text{C}$ で $5 \sim 60$ 秒間程度行われる。

【0017】その後施される水洗浄処理は、水道水、地下水等をそのまま、又は軟化して用い、通常、室温 $\sim 40^\circ\text{C}$ 程度の温度で、1 秒 ~ 5 分程度の時間、シャワー、スプレー、浸漬、塗布等することによりなされる。支持体表面の粗さとしては、JIS B0601 に規定される平均粗さ R_a で、通常、 $0.3 \sim 1.0 \mu\text{m}$ 、好ましくは $0.4 \sim 0.8 \mu\text{m}$ 程度とされる。

【0018】本発明の光重合性画像形成材において、前記支持体表面に形成される光重合性組成物層の該光重合性組成物を構成する (A) 成分としてのエチレン性不飽和化合物は、光重合性組成物が活性光線の照射を受けたときに、後述する (B-1)、(B-2) 成分、或いは、(B)、(C) 成分の光重合開始剤系の作用により付加重合し、場合により架橋、硬化するようなエチレン

性不飽和二重結合を有する単量体、及び、主鎖又は側鎖にこのような二重結合を有する重合体を言う。尚、ここで言う単量体の意味するところは、いわゆる重合体に相対する概念であって、狭義の単量体以外にも、二量体、三量体、その他オリゴマーをも包含するものである。

【0019】本発明におけるこのエチレン性不飽和化合物としては、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート等の脂肪族イソシアネート、シクロヘキサンジイソシアネート、イソホレンジイソシアネート等の脂環式イソシアネート、トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート等の芳香族イソシアネート等の有機イソシアネート化*



【0021】〔式(I) 中、R⁰ は水素原子又はメチル基を示し、Uはイソシアネート残基を示し、aは0～3の整数、bは1～3の整数、cは1～3の整数である。〕
ここで、式(I) のUとしては、具体的には、例えば、炭素数1～10、好ましくは5～7のアルキレン基、トリ

*化合物と、グリセロールジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、テトラメチロールエタントリ(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリロイルオキシアルキル基含有ヒドロキシ化合物との反応によって得られる(メタ)アクリロイルオキシアルキル基含有ウレタン化合物が好ましく、特に、下記一般式(I) で表されるものが好ましい。尚、本発明において、「(メタ)アクリル」とは、アクリル及びメタクリルを意味するものとする。

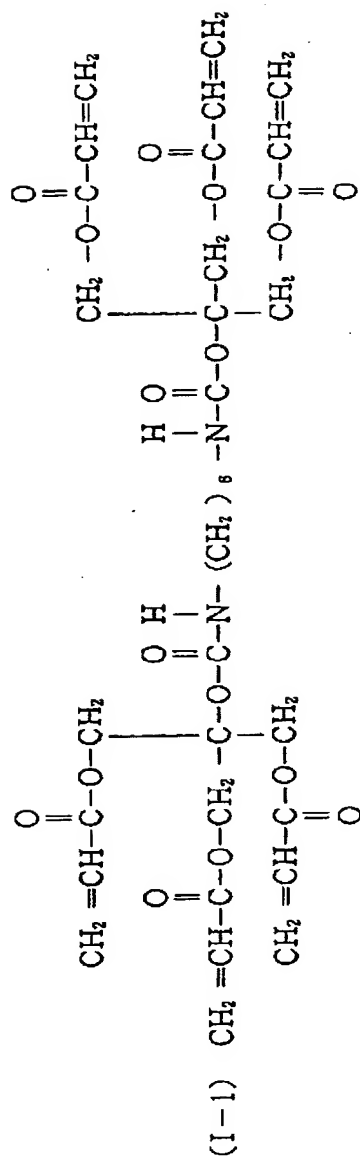
【0020】

【化5】

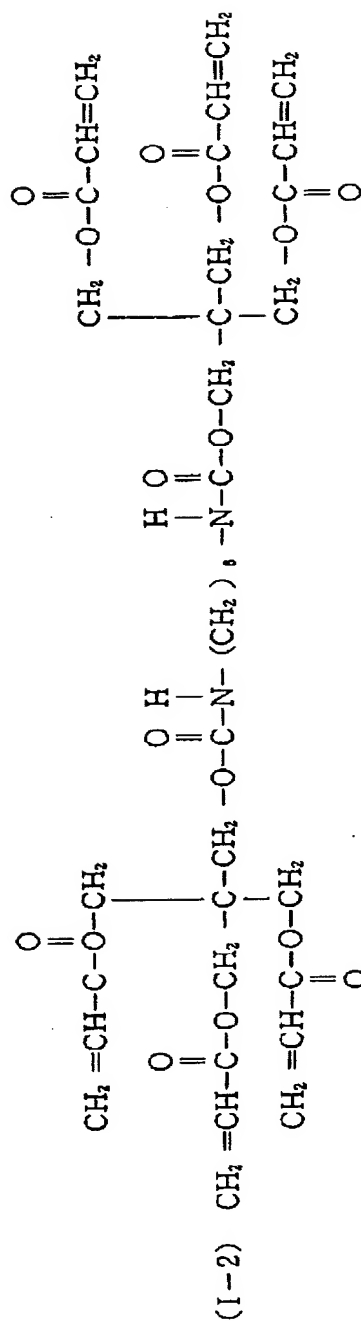
レン基、又はイソシアヌル酸残基等が挙げられる。これら化合物の具体例を以下に示す。

【0022】

【化6】

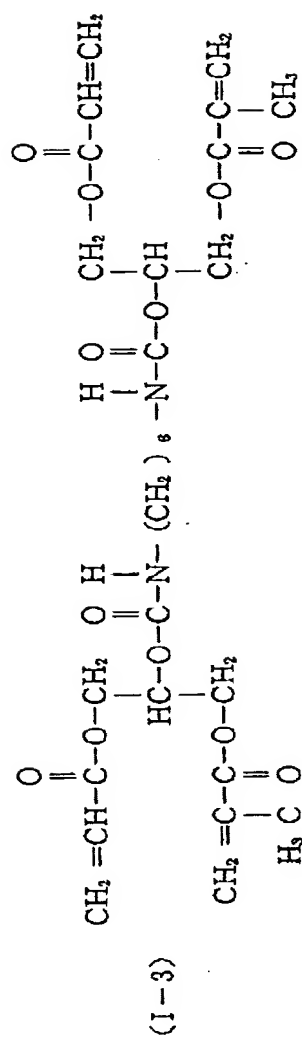


【 0 0 2 3 】



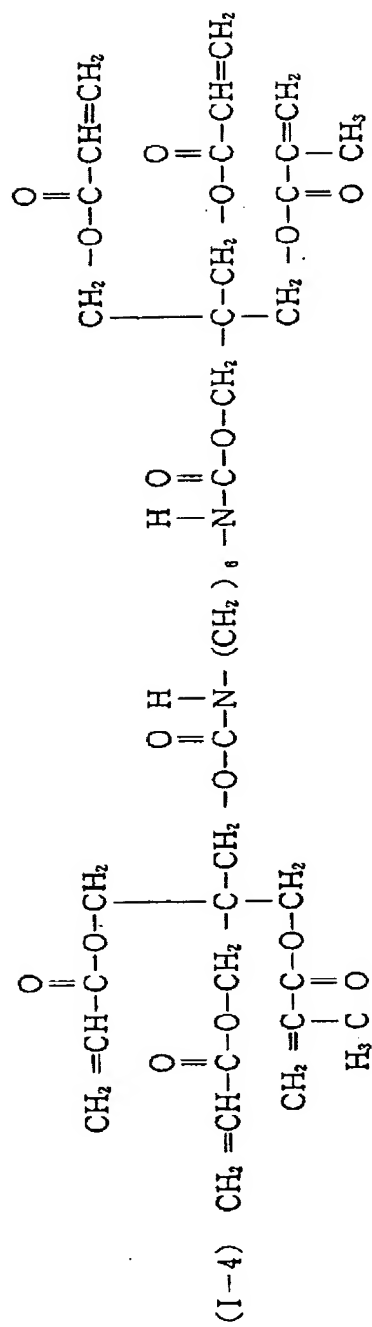
【化7】

11



【0024】

12

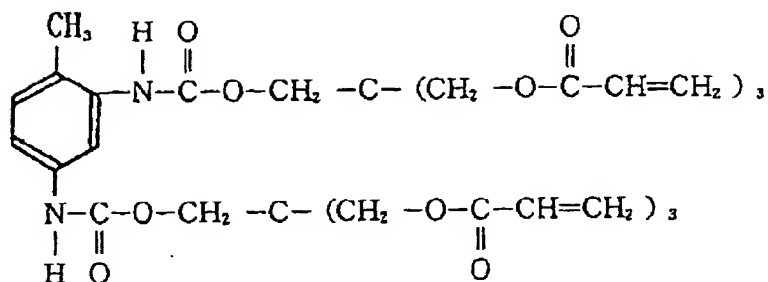


【化8】

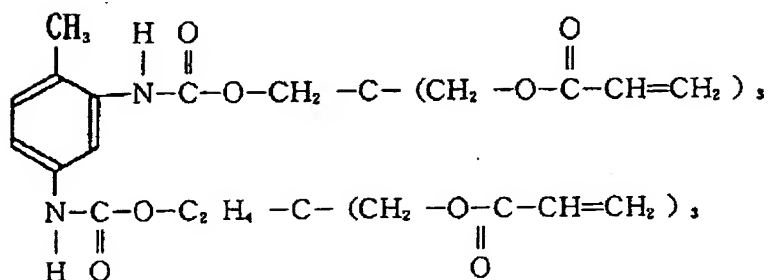
13

14

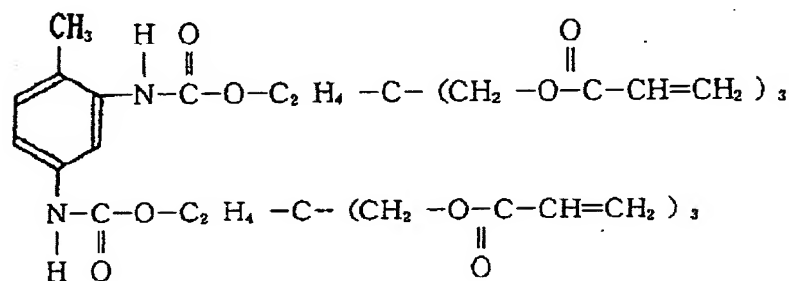
(I-5)



(I-6)



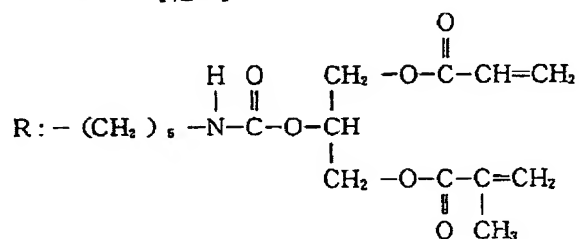
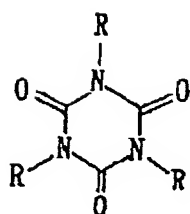
(I-7)



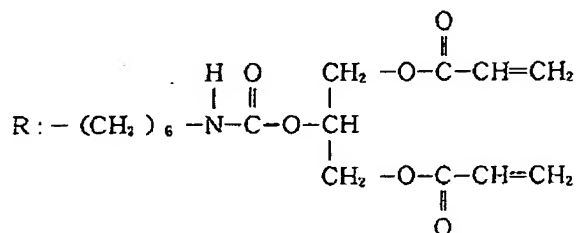
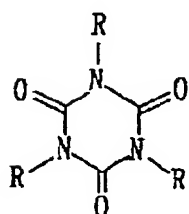
【0025】

* * 【化9】

(I-8)

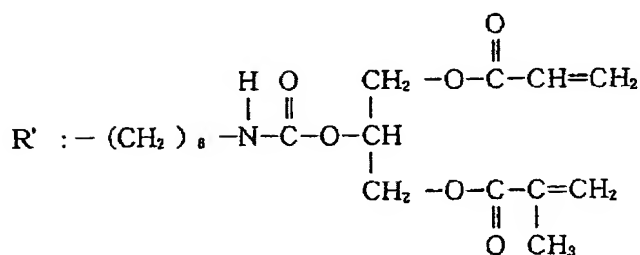
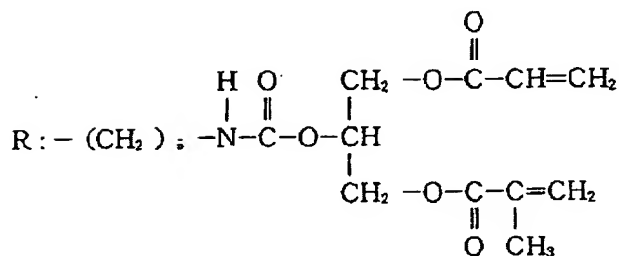
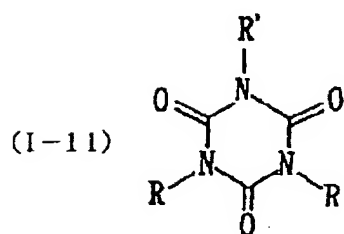
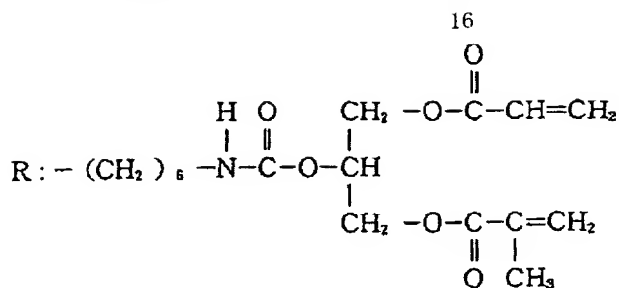
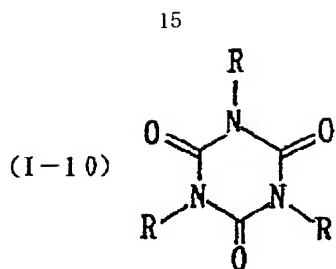


(I-9)

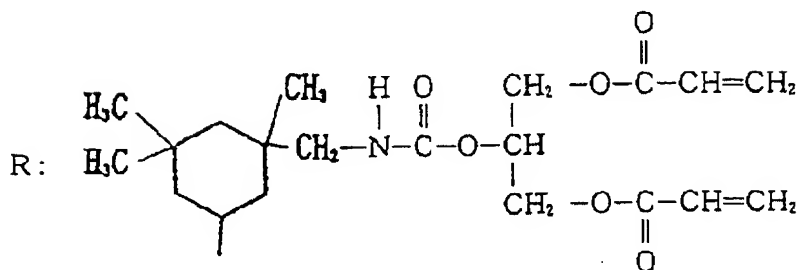
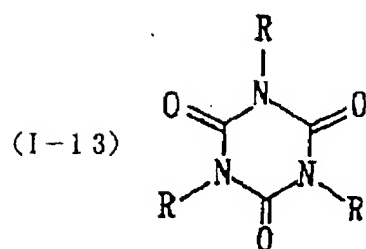
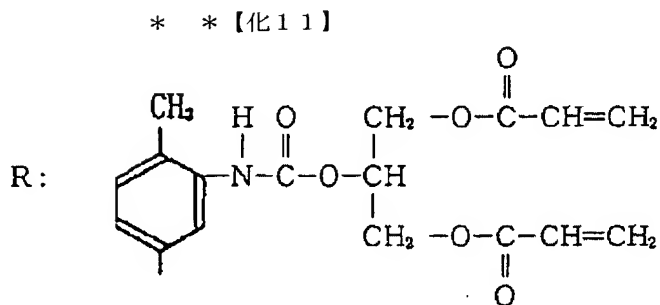
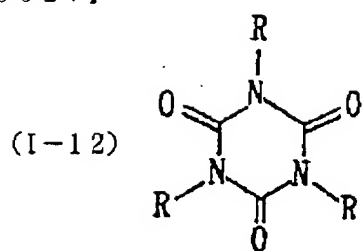


【0026】

50 【化10】



【0027】

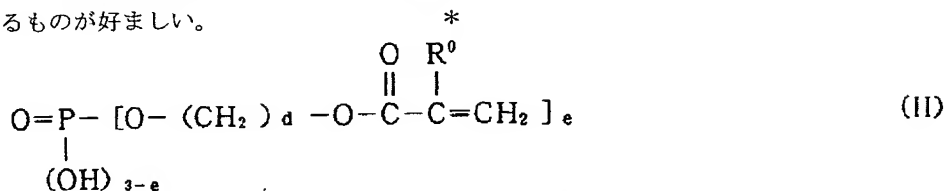


【0028】本発明における光重合性組成物に占める
(A)成分としての前記(メタ)アクリロイルオキシアルキル基含有ウレタン化合物の割合は、10～60重量%であるのが好ましく、20～50重量%であるのが更

に好ましい。前記範囲未満では光重合性画像形成材として耐刷性が低下する傾向となり、前記範囲超過では経時安定性が劣る傾向となる。

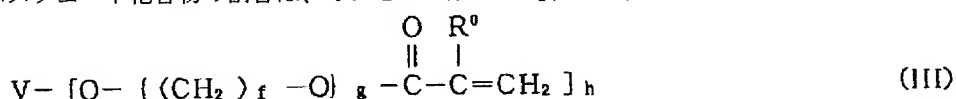
【0029】又、本発明において好適なエチレン性不飽

和化合物として、(メタ)アクリロイルオキシアルキル基含有ホスフェート化合物が挙げられ、特に、下記一般式(II)で表されるものが好ましい。



【0031】〔式(II)中、R⁰は水素原子又はメチル基を示し、dは1～25の整数、eは1又は2である。〕ここで、式(II)のdは1～10であるのが耐刷性及び非画像部の抜け性の面で好ましく、これら化合物の具体例としては、メタアクリロイルオキシエチルホスフェート、ビス(メタアクリロイルオキシエチル)ホスフェート等が挙げられる。

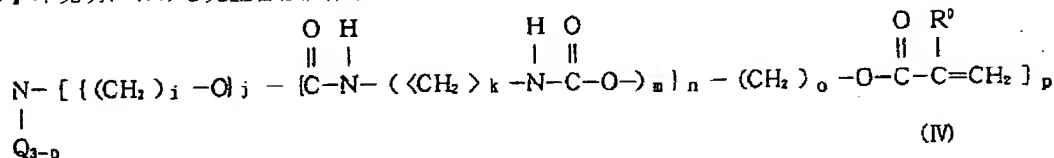
【0032】本発明における光重合性組成物に占める(A)成分としての前記(メタ)アクリロイルオキシアルキル基含有ホスフェート化合物の割合は、0.1～3※



【0035】〔式(III)中、R⁰は水素原子又はメチル基を示し、Vは多価アルコール又は多価フェノール残基を示し、fは1～6の整数、gは2～6の整数、hは1～6の整数である。〕

ここで、式(III)のVとしては、具体的には、例えば、アルキレン基、4,4'-ジヒドロキシビフェニル残基、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン残基等が挙げられ、これら化合物の具体例としては、エチレングリコールのアクリロイルエチレンオキシド付加物、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンのアクリロイルジエチレンオキシド付加物等が挙げられる。

【0036】本発明における光重合性組成物に占める ★



【0039】〔式(IV)中、R⁰は水素原子又はメチル基を示し、Qは水素原子、又は置換基を有していてもよいアルキル基を示し、該アルキル基は互いに連結して環状構造を形成していてもよく、iは1～12の整数、jは0～5の整数、kは2～12の整数、mは0又は1、nは0又は1、oは1～5の整数、pは1～3の整数であり、Qが水素原子のときはpは2又は3である。〕

【0040】ここで、式(IV)において、アルキル基であるときのQは、炭素数が通常1～1.5、好ましくは1～5であって、鎖状、又は、ピペリジル基、ピペラジニル基等の環状であり、iは1～3、jは0又は1、oは1

*【0030】

【化12】

*

※0重量%であるのが好ましく、0.5～20重量%であるのが更に好ましい。前記範囲未満では光重合性画像形成材として組成物層の支持体に対する密着性が劣る傾向となり、前記範囲超過では感度が低下する傾向となる。

【0033】更に、本発明において好適なエチレン性不飽和化合物として、(メタ)アクリロイルオキシアルキル基含有ヒドロキシ化合物が挙げられ、特に、下記一般式(III)で表されるものが好ましい。

【0034】

【化13】

★(A)成分としての前記(メタ)アクリロイルオキシアルキル基含有ヒドロキシ化合物の割合は、10～60重量%であるのが好ましく、20～50重量%であるのが更に好ましい。前記範囲未満では光重合性画像形成材として組成物層の支持体に対する密着性が劣る傾向となり、前記範囲超過では感度が低下する傾向となる。

【0037】更に又、本発明において好適なエチレン性不飽和化合物として、特許第2700168号公報等に記載される(メタ)アクリロイルオキシアルキル基含有アミン化合物が挙げられ、特に、下記一般式(IV)で表されるものが好ましい。

【0038】

【化14】

～3、kは2～6であるのが好ましく、これら化合物の具体例としては、トリス((メタ)アクリロイルオキシエチル)アミン、N-(メタ)アクリロイルオキシエチルアミノカルボニル-2-(メタ)アクリロイルオキシエチルアミノカルボキシメチル-ピペリジン、N-(メタ)アクリロイルオキシエチルアミノカルボニル-N'-(メタ)アクリロイルオキシエチルアミノカルボキシメチル-ピペラジン等が挙げられる。

【0041】本発明における光重合性組成物に占める

(A)成分としての前記(メタ)アクリロイルオキシアルキル基含有アミン化合物の割合は、0.1～50重量

%であるのが好ましく、0.5～30重量%であるのが更に好ましい。前記範囲未満では光重合性画像形成材として耐刷性、経時安定性が低下する傾向となり、前記範囲超過では感度が低下する傾向となる。

【0042】尚、本発明においては、(A)成分のエチレン性不飽和化合物として、前記の(メタ)アクリロイルオキシアルキル基含有ウレタン化合物、(メタ)アクリロイルオキシアルキル基含有ホスフェート化合物、

(メタ)アクリロイルオキシアルキル基含有ヒドロキシ化合物、及び、(メタ)アクリロイルオキシアルキル基含有アミン化合物の外に、単量体としては、例えば、

(1) (メタ)アクリル酸等の不飽和カルボン酸類、(2)

これらのアルキルエステル類、(3)エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールエタントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、グリセロールジ(メタ)アクリレート、グリセロールトリ(メタ)アクリレート、及び同様のイタコネート、クロトネート、マレエート等の脂肪族ポリヒドロキシ化合物と不飽和カルボン酸とのエステル類、(4)ヒドロキノンジ(メタ)アクリレート、レゾルシンジ(メタ)アクリレート、ピロガロールトリ(メタ)アクリレート等の芳香族ポリヒドロキシ化合物と不飽和カルボン酸とのエステル類、(5)エチレングリコールと(メタ)アクリル酸とフタル酸との縮合物、ジエチレングリコールと(メタ)アクリル酸とマレイン酸との縮合物、ペンタエリスリトールと(メタ)アクリル酸とテレフタル酸との縮合物、ブタンジオールとグリセリンと(メタ)アクリル酸とアジピン酸との縮合物等のポリヒドロキシ化合物と不飽和カルボン酸と多価カルボン酸との縮合物類、(6)ポリイソシアネート化合物と水酸基含有ビニル化合物との付加反応物等のビニルウレタン類、(7)多価エポキシ化合物とヒドロキシエチル(メタ)アクリレート等の水酸基含有(メタ)アクリレートとの付加反応物等のエポキシ(メタ)アクリレート類、(8)エチレンビス(メタ)アクリルアミド等のアクリルアミド類、(9)フタル酸ジアリル等のアリルエステル類、(10)ジビニルフタレート等のビニル基含有化合物、等が用いられてもよい。

【0043】又、重合体としては、例えば、主鎖に二重結合を有するものとして、(11)不飽和ジカルボン酸とジヒドロキシ化合物との重縮合反応により得られるポリエステル類、(12)不飽和ジカルボン酸とジアミン化合物と

の重縮合反応により得られるポリアミド類等、側鎖に二重結合を有するものとして、(13)イタコン酸、エチリデンマロン酸、プロピリデンコハク酸等とジヒドロキシ化合物との重縮合反応により得られるポリエステル類、(14)イタコン酸、エチリデンマロン酸、プロピリデンコハク酸等とジアミン化合物との重縮合反応により得られるポリアミド類、(15)ポリビニルアルコール、ポリ(2-ヒドロキシエチルメタクリレート)、ポリエピクロルヒドリン等の側鎖にヒドロキシル基やハロゲン化メチル基等の如き反応活性な官能基を有する重合体と不飽和カルボン酸との反応により得られる重合体、等が用いられてもよい。

【0044】本発明における光重合性組成物を構成する

(B-1)成分のシアニン系色素カチオン、及び、

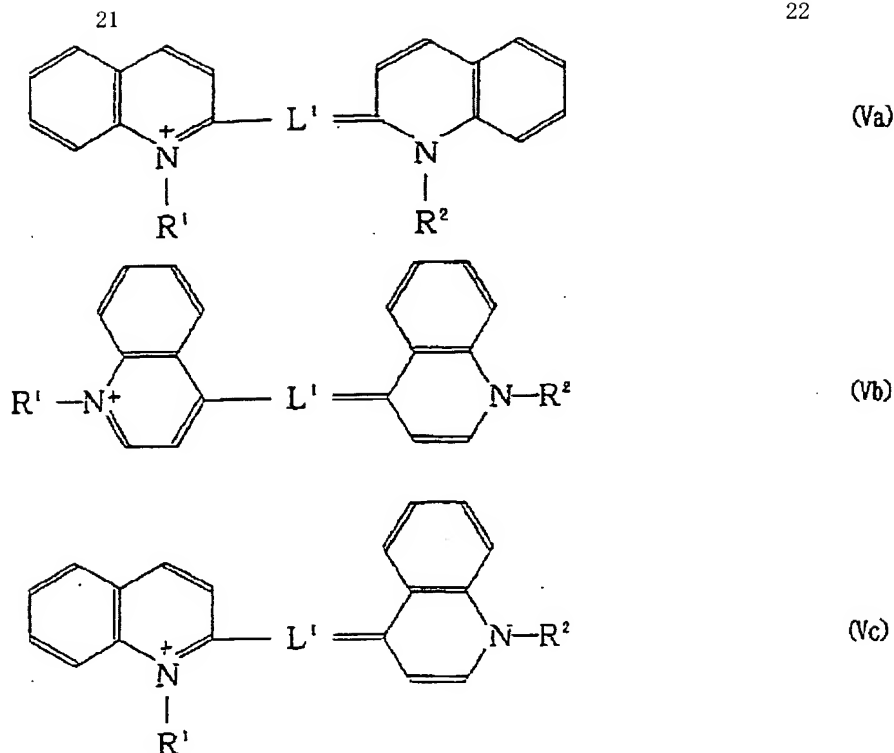
(B)成分のシアニン系色素カチオンと対アニオンとの塩におけるシアニン系色素カチオンは、ポリメチン鎖を介して複素環が結合された構造のものであり、波長域700～1300nmの近赤外線領域の一部又は全部に吸収帯を有する近赤外線吸収色素カチオンが特に有効である。これらの近赤外線吸収色素カチオンは、前記波長域の光を効率よく吸収し、その光励起エネルギーを後述する(B-2)成分の有機硼素アニオン又は(C)成分のハロメチル基含有化合物に伝え、該(B-2)成分又は(C)成分を分解し、(A)成分の前記エチレン性不飽和化合物の重合を誘起する活性ラジカルを発生させる増感機能を有する一方、紫外線領域の光は殆ど吸収しないか、吸収しても実質的に感応せず、白色蛍光灯に含まれるような弱い紫外線によつては組成物を変成させる作用のない化合物である。

【0045】本発明において、これらのシアニン系色素カチオンとしては、窒素原子、酸素原子、又は硫黄原子等を含む複素環がポリメチン(—CH=)_n鎖で結合された、広義の所謂シアニン系色素カチオンであつて、具体的には、例えば、キノリン系(所謂、シアニン系)、インドール系(所謂、インドシアニン系)、ベンゾチアゾール系(所謂、チオシアニン系)、イミノシクロヘキサジエン系(所謂、ポリメチン系)、ピリリウム系、チアピリリウム系、スクアリリウム系、クロコニウム系、アズレニウム系等の色素カチオンが挙げられ、中で、キノリン系、インドール系、ベンゾチアゾール系、イミノシクロヘキサジエン系、ピリリウム系、又はチアピリリウム系の色素カチオンが好ましい。

【0046】本発明においては、前記シアニン系色素カチオンの中で、キノリン系色素カチオンとしては、特に、下記一般式(Va)、(Vb)、又は(Vc)で表されるものが好ましい。

【0047】

【化15】



【0048】〔式(Va)、(Vb)、及び(Vc)中、 R^1 及び R^2 は各々独立して、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアルケニル基、置換基を有していてもよいアルキニル基、又は置換基を有していてもよいフェニル基を示し、 L^1 は置換基を有していてもよいトリ、ペンタ、ヘプタ、ノナ、又はウンデカメチン基を示し、該ペンタ、ヘプタ、ノナ、又はウンデカメチン基上の2つの置換基が互いに連結して炭素数4~7のシクロアルケン環、シクロアルケノン環、シクロアルケンジオン環、又はシクロアルケンチオン環を形成していてもよく、キノリン環は置換基を有していてもよく、その場合、隣接する2つの置換基が互いに連結して縮合ベンゼン環を形成していてもよい。】

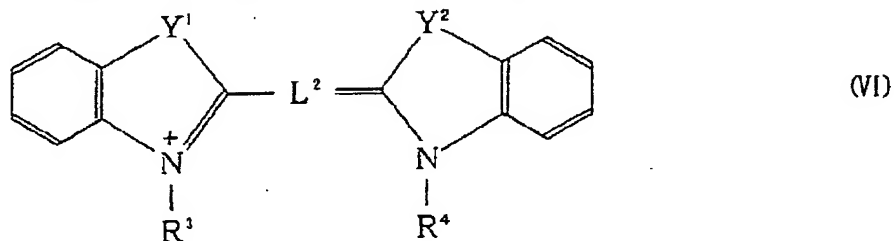
【0049】ここで、式(Va)、(Vb)、及び(Vc)中の R^1 *

*及び R^2 がアルキル基であるときの炭素数は通常1~15、好ましくは1~5、アルケニル基、アルキニル基であるときの炭素数は通常2~15、好ましくは2~5であり、それらにおける置換基としては、アルコキシ基、フェノキシ基、ヒドロキシ基、又はフェニル基等が挙げられ、 L^1 における置換基としては、アルキル基、アミノ基、又はハロゲン原子等が挙げられ、キノリン環における置換基としては、アルキル基、アルコキシ基、ニトロ基、又はハロゲン原子等が挙げられる。

【0050】又、インドール系、及びベンゾチアゾール系色素カチオンとしては、特に、下記一般式(VI)で表されるものが好ましい。

【0051】

【化16】

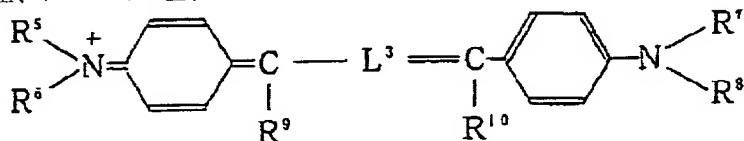


【0052】〔式(VI)中、 Y^1 及び Y^2 は各々独立して、ジアルキルメチレン基又は硫黄原子を示し、 R^3 及び R^4 は各々独立して、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアルケニル基、置換基を有していてもよいアルキニル基、又は置換基を有していてもよいフェニル基を示し、 L^2 は置換基を有していてもよいトリ、ペンタ、ヘプタ、ノナ、又はウンデカメチン基を示し、該ペンタ、ヘプタ、ノナ、又はウンデ

カメチン基上の2つの置換基が互いに連結して炭素数4~7のシクロアルケン環、シクロアルケノン環、シクロアルケンジオン環、又はシクロアルケンチオン環を形成していてもよく、縮合ベンゼン環は置換基を有していてもよく、その場合、隣接する2つの置換基が互いに連結して縮合ベンゼン環を形成していてもよい。】

【0053】ここで、式(VI)中の R^3 及び R^4 がアルキル基であるときの炭素数は通常1~15、好ましくは1

～5、アルケニル基、アルキニル基であるときの炭素数は通常2～15、好ましくは2～5であり、それらにおける置換基としては、アルコキシ基、フェノキシ基、ヒドロキシ基、又はフェニル基等が挙げられ、 L^2 における置換基としては、アルキル基、アミノ基、又はハロゲン原子等が挙げられ、ベンゼン環における置換基としては、アルキル基、アルコキシ基、ニトロ基、又はハロゲン*



(VII)

【0056】〔式(VII) 中、 R^5 、 R^6 、 R^7 、及び R^8 は各々独立して、アルキル基を示し、 R^9 及び R^{10} は各々独立して、置換基を有していてもよいアリール基、フリル基、又はチエニル基を示し、 L^3 は置換基を有していてもよいモノ、トリ、ペンタ、又はヘプタメチン基を示し、該トリ、ペンタ、又はヘプタメチン基上の2つの置換基が互いに連結して炭素数4～7のシクロアルケン環、シクロアルケノン環、シクロアルケンジオン環、又はシクロアルケンチオン環を形成していてもよく、キノン環及びベンゼン環は置換基を有していてもよい。〕

【0057】ここで、式(VII) 中の R^5 、 R^6 、 R^7 、及び R^8 がアルキル基であるときの炭素数は通常1～15、好ましくは1～5であり、 R^9 及び R^{10} がアリール基であるときの炭素数は通常6～20、好ましくは6～※

*ン原子等が挙げられる。

【0054】又、イミノシクロヘキサジエン系色素カチオンとしては、特に、下記一般式(VII) で表されるものが好ましい。

【0055】

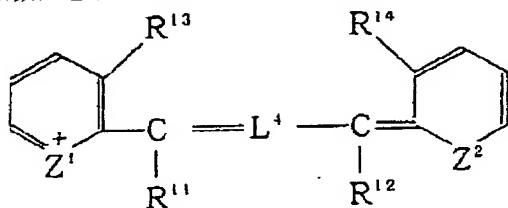
【化17】

※15であり、 R^9 及び R^{10} として具体的には、フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、2-フリル基、3-フリル基、2-チエニル基、3-チエニル基等が挙げられ、それらの置換基としては、アルキル基、アルコキシ基、ジアルキルアミノ基、ヒドロキシ基、又はハロゲン原子等が挙げられ、 L^3 における置換基としては、アルキル基、アミノ基、又はハロゲン原子等が挙げられる。

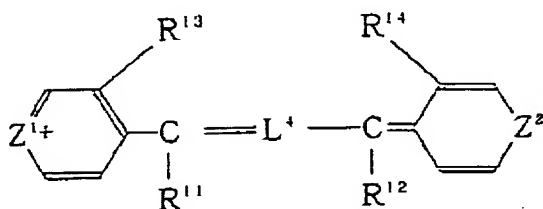
【0058】又、ピリリウム系、及びチアピリリウム系色素カチオンとしては、特に、下記一般式(VIIIa)、(VIIIb)、又は(VIIIc) で表されるものが好ましい。

【0059】

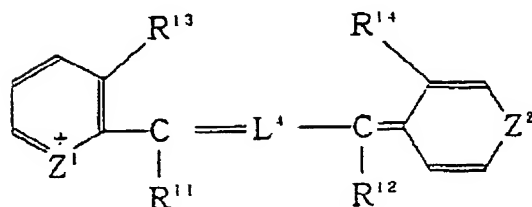
【化18】



(VIIIa)



(VIIIb)



(VIIIc)

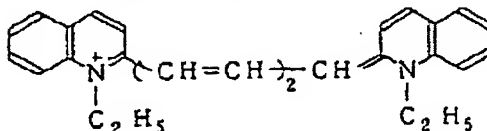
【0060】〔式(VIIIa)、(VIIIb)、及び(VIIIc)

50 中、 Z^1 及び Z^2 は各々独立して、酸素原子又は硫黄原

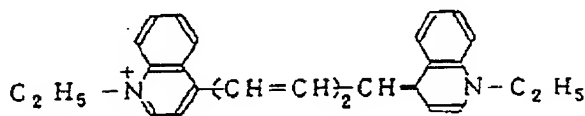
子を示し、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、及び R^{14} は各々独立して、水素原子又はアルキル基、又は、 R^{11} と R^{13} 、及び R^{12} と R^{14} が互いに連結して炭素数5又は6のシクロアルケン環を形成していてもよく、 L^4 は置換基を有していてもよいモノ、トリ、ペンタ、又はヘプタメチン基を示し、該トリ、ペンタ、又はヘプタメチン基上の2つの置換基が互いに連結して炭素数4～7のシクロアルケン環、シクロアルケノン環、シクロアルケンジオン環、又はシクロアルケンチオン環を形成していてもよく、ピリリウム環及びチアピリリウム環は置換基を有していてもよく、その場合、隣接する2つの置換基が互いに連結して縮合ベンゼン環を形成していてもよい。]

【0061】ここで、式(VIIIa)、(VIIIb)、及び(VIIIc)中の R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、及び R^{14} がアルキル基であるときの炭素数は通常1～15、好ましくは1～5である*

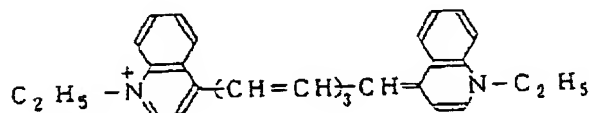
(V-1)



(V-2)



(V-3)



【0064】

※り、 L^4 における置換基としては、アルキル基、アミノ基、又はハロゲン原子等が挙げられ、ピリリウム環及びチアピリリウム環における置換基としては、フェニル基、ナフチル基等のアリール基等が挙げられる。

【0062】以上、前記一般式(Va～c)で表されるキノリン系色素カチオン、前記一般式(VI)で表されるインドール系又はベンゾチアゾール系色素カチオン、前記一般式(VII)で表されるイミノシクロヘキサジエン系色素カチオン、及び前記一般式(VIIIa～c)で表されるピリリウム系又はチアピリリウム系色素カチオンの中で、本発明においては、前記一般式(VI)で表されるインドール系又はベンゾチアゾール系色素カチオンが特に好ましい。これら各シアニン系色素カチオンの具体例を以下に示す。

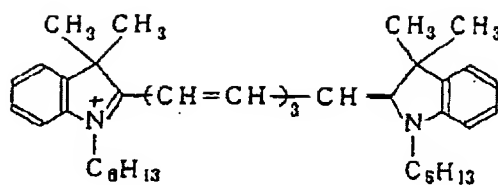
【0063】

【化19】

【化20】

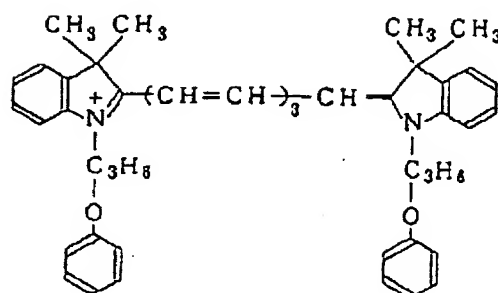
27

(VI-1)

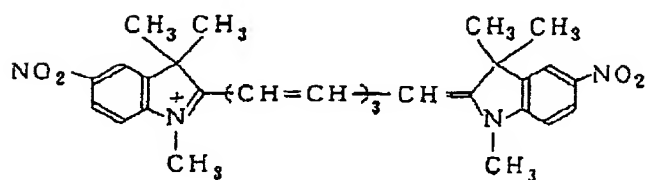


28

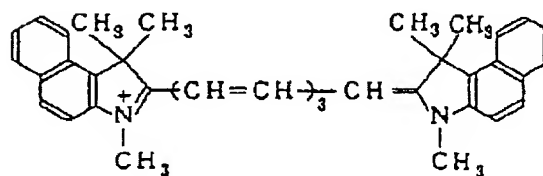
(VI-2)



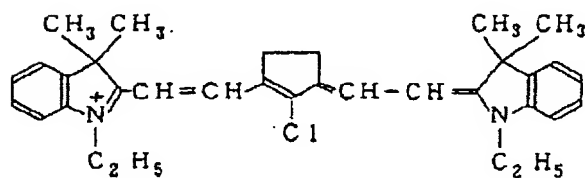
(VI-3)



(VI-4)



(VI-5)

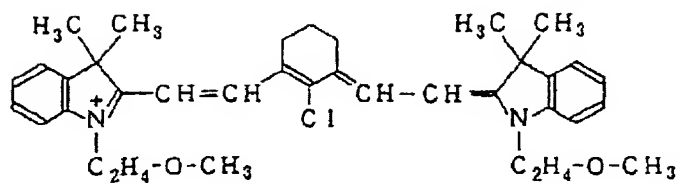


【0065】

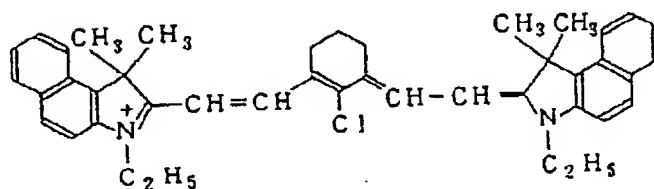
【化21】

29

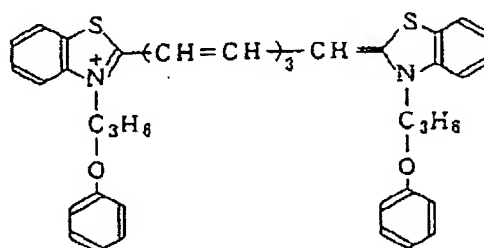
(VI-6)



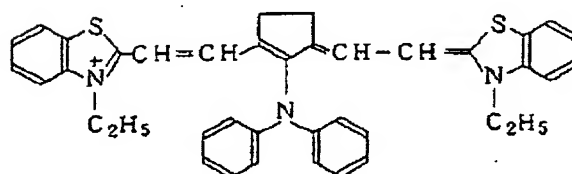
(VI-7)



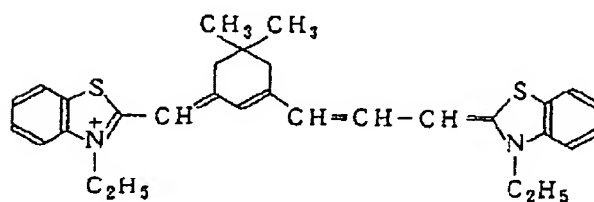
(VI-8)



(VI-9)



(VI-10)



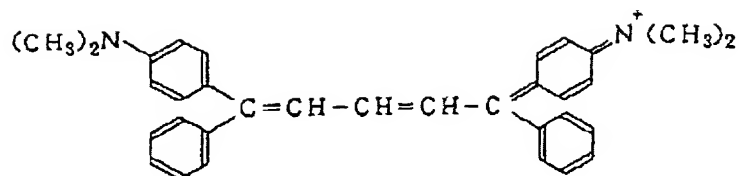
【0066】

【化22】

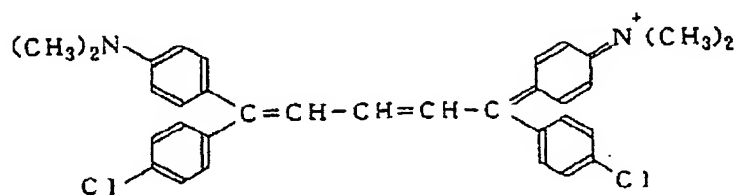
31

32

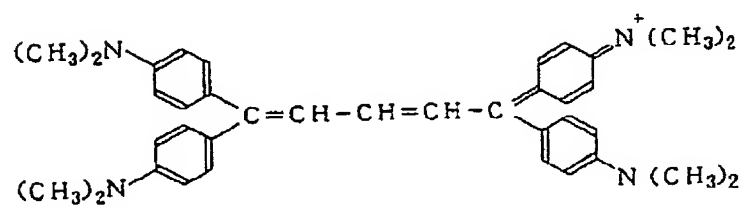
(VII-1)



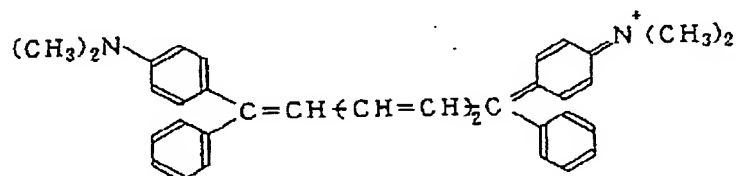
(VII-2)



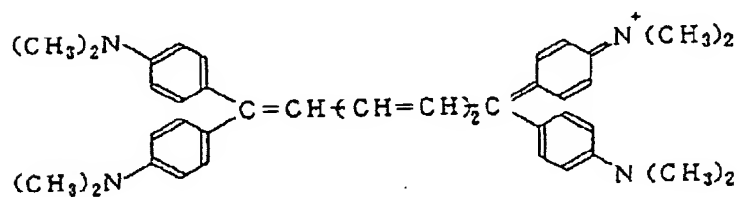
(VII-3)



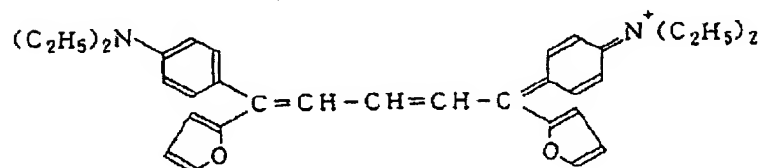
(VII-4)



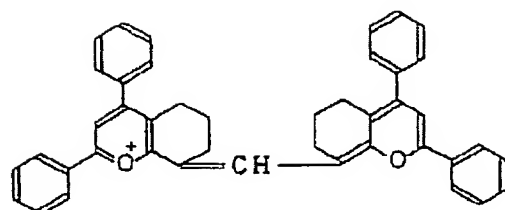
(VII-5)



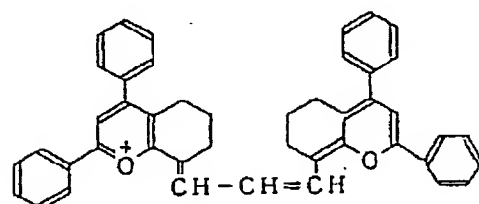
(VII-6)



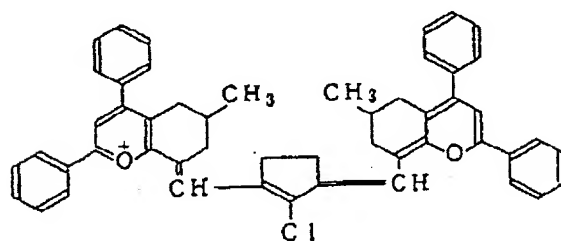
(VIII-1)



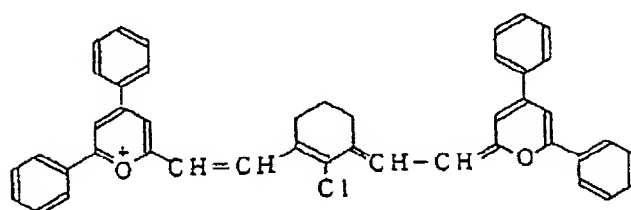
(VIII-2)



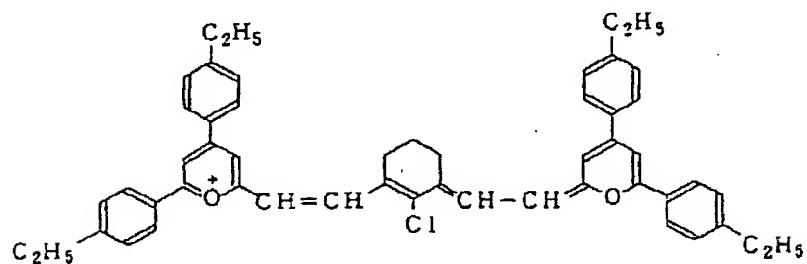
(VIII-3)



(VIII-4)



(VIII-5)



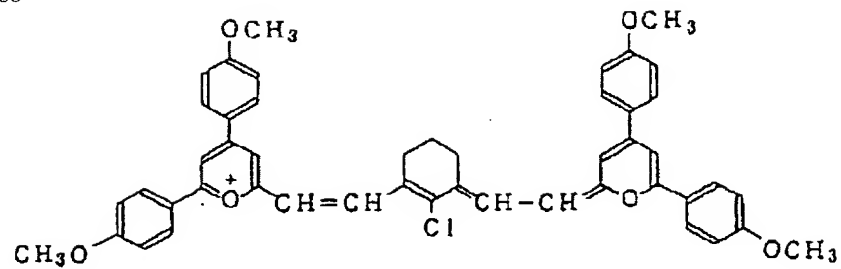
【0068】

【化24】

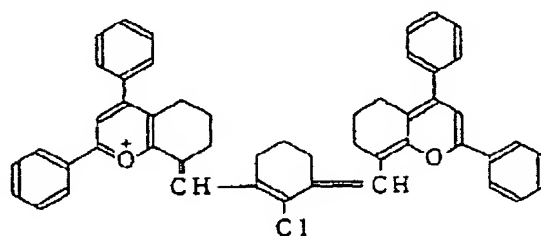
35

36

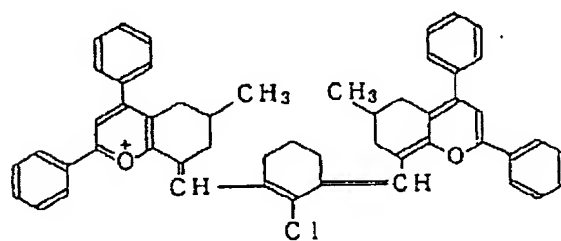
(VIII-6)



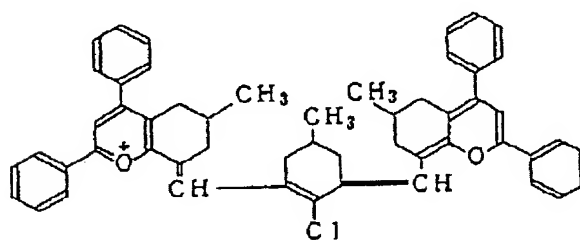
(VIII-7)



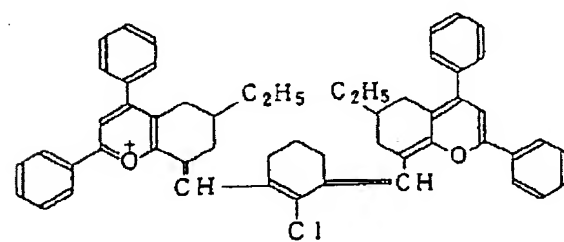
(VIII-8)



(VIII-9)



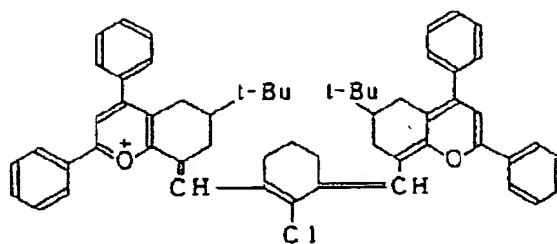
(VIII-10)



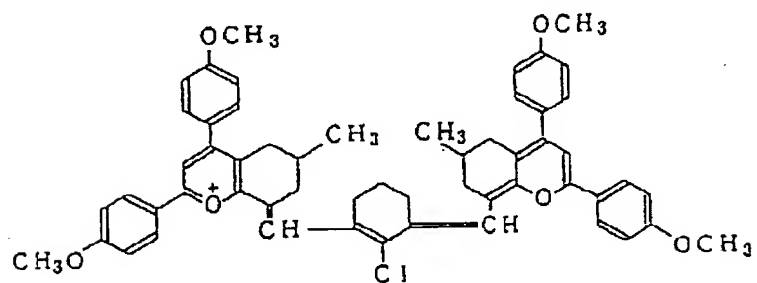
【0069】

【化25】

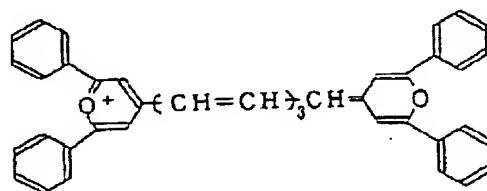
(VIII-11)



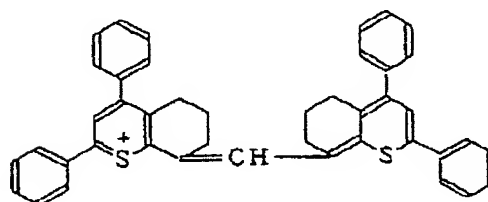
(VIII-12)



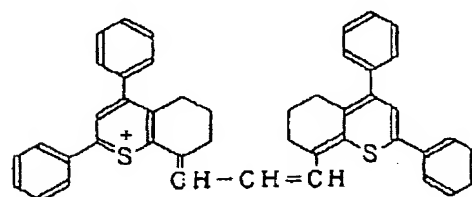
(VIII-13)

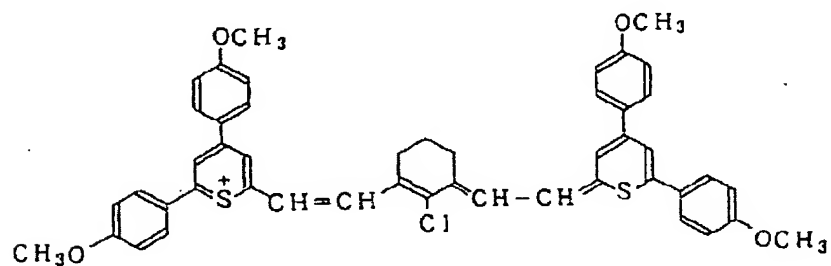
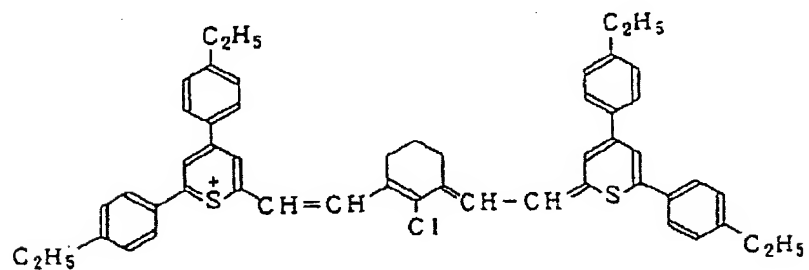
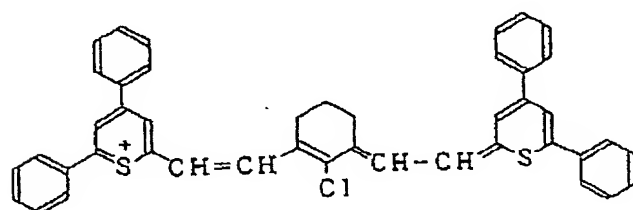
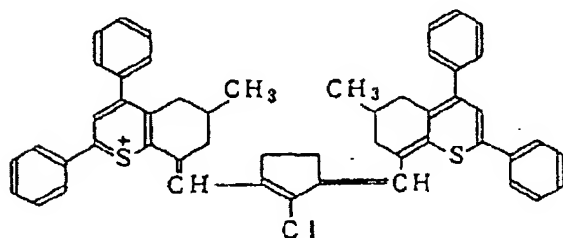
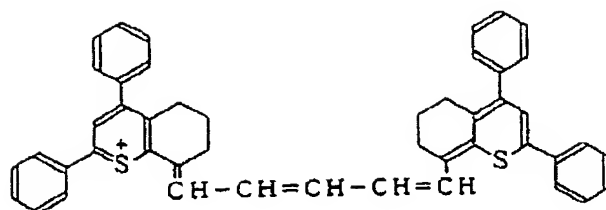


(VIII-14)

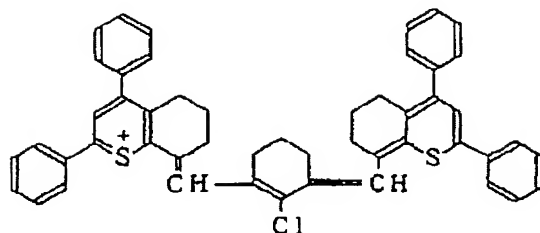


(VIII-15)

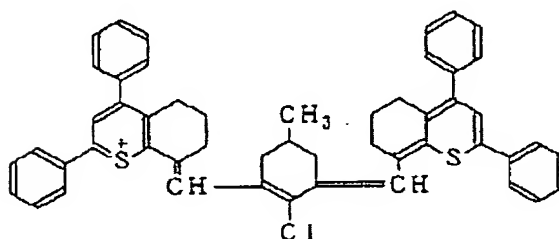




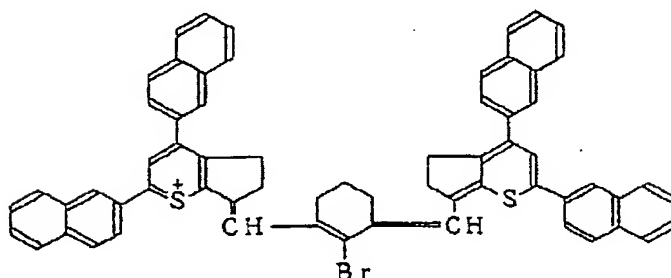
(VIII-21)



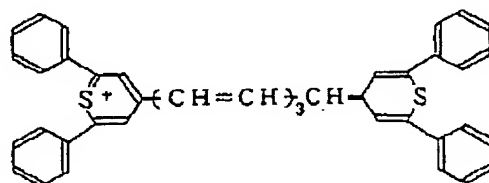
(VIII-22)



(VIII-23)



(VIII-24)

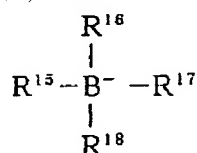


【0072】本発明における光重合性組成物を構成する (B-2) 成分の有機硼素アニオンとしては、例えば、特開昭62-143044号、特開昭62-150242号、特開平9-188685号、特開平9-188686号、特開平9-188710号、特許第2764769号等の各公報、及び、Kunz, Martin "Rad Tech'98.*

*Proceeding April 19-22, 1998, Chicago"等に記載のものが挙げられるが、特に、下記一般式(IX)で表されるものが好ましい。

【0073】

【化28】



(IX)

【0074】〔式(IX)中、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 、及び R^{18} は各々独立して、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアルケニル基、置換基を有していてもよいアルキニル基、置換基を有していてもよいアリール基、又は複素環基を示し、これらは互いに連結して環状構造を形成していてもよく、これらのうち少なくとも一つは置換基を有していてもよいアルキル基

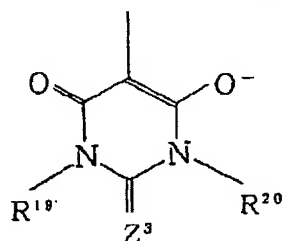
である。〕

【0075】ここで、式(IX)中の R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 、及び R^{18} がアルキル基であるときの炭素数は通常1~15、好ましくは1~5、アルケニル基、アルキニル基であるときの炭素数は通常2~15、好ましくは2~5、アリール基であるときの炭素数は通常6~20、好ましくは6~15、複素環基であるときの炭素数は通常4~

20、好ましくは4～15であり、それらにおける置換基としては、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、トリフルオロメチル基、トリメチルシリル基等が挙げられる。

【0076】これらの有機硼素アニオンとしては、具体的には、例えば、*n*-ブチル-メチル-ジフェニル硼素アニオン、*n*-ブチル-トリフェニル硼素アニオン、*n*-ブチル-トリス(2, 4, 6-トリメチルフェニル)硼素アニオン、*n*-ブチル-トリス(*p*-メトキシフェニル)硼素アニオン、*n*-ブチル-トリス(*p*-フルオロフェニル)硼素アニオン、*n*-ブチル-トリス(*m*-フルオロフェニル)硼素アニオン、*n*-ブチル-トリス(2, 6-ジフルオロフェニル)硼素アニオン、*n*-ブチル-トリス(2, 4, 6-トリフルオロフェニル)硼素アニオン、*n*-ブチル-トリス(2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロフェニル)硼素アニオン、*n*-ブチル-トリス(*p*-クロロフェニル)硼素アニオン、*n*-ブチル-トリス(トリフルオロメチル)硼素アニオン、*n*-ブチル-トリス(2, 6-ジフルオロ-3-ピロリルフェニル)硼素アニオン等が挙げられる。

【0077】本発明において、前記(B-1)成分のシアニン系色素カチオンと前記(B-2)成分の有機硼素アニオンを光重合性組成物中に存在させるには、前記シアニン系色素カチオンと前記有機硼素アニオンとの塩を配合する方法、又は、前記シアニン系色素カチオンと適宜選択した対アニオンとの塩と、前記有機硼素アニオン*



【0082】〔式(X)中、Z³は酸素原子又は硫黄原子を示し、R¹⁹及びR²⁰は各々独立して、水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアルケニル基、置換基を有していてもよいアルコキシ基、又は置換基を有していてもよいフェニル基を示す。〕

【0083】ここで、式(X)中のR¹⁹及びR²⁰がアルキル基、アルコキシ基であるときの炭素数は通常1～15、好ましくは1～5、アルケニル基であるときの炭素数は通常2～15、好ましくは2～5であるが、アルキル基であるのが好ましく、そのアルキル基として具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、又はブチル基

*と適宜選択した対カチオンとの塩とを配合する方法等による。

【0078】ここで、対アニオンとしては、例えば、Cl⁻、Br⁻、I⁻、ClO₄⁻、PF₆⁻、及びBF₄⁻、BCl₄⁻等の無機硼素アニオン等の無機酸アニオン、ベンゼンスルホン酸、*p*-トルエンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸、酢酸等の有機酸アニオンを挙げることができる。

【0079】又、対カチオンとしては、例えば、アルカリ金属カチオン、アンモニウムカチオン、ホスホニウムカチオン、スルホニウムカチオン、ヨードニウムカチオン等のオニウム化合物、及び、ピリリウムカチオン、チアピリリウムカチオン、インドリウムカチオン等を挙げることができるが、テトラアルキルアンモニウム等の有機アンモニウムカチオンが好ましい。

【0080】又、(B)成分における、有機硼素アニオン以外の対アニオンとしては、(B-1)成分の対アニオンとして挙げたものでもよいが、前記一般式(Va～c)、(VI)、(VII)、及び(VIIIa～c)におけるL¹、L²、L³、及びL⁴のポリメチン鎖の置換基として、下記一般式(X)で表されるバルビツル酸アニオン基又はチオバルビツル酸アニオン基を有して分子内塩を形成しているものが好ましい。

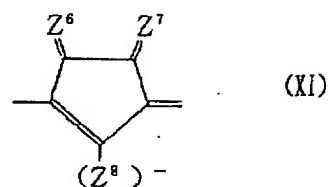
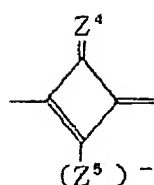
【0081】
【化29】

(X)

等が挙げられる。

【0084】又、(B)成分における、有機硼素アニオン以外の対アニオンとして、前記一般式(Va～c)、(VI)、(VII)、及び(VIIIa～c)におけるL¹、L²、L³、及びL⁴のポリメチン鎖中に、下記一般式(XI)で表されるスクアリリックアシドアニオン基又はチオスクアリリックアシドアニオン基、クロコニックアシドアニオン基又はチオクロコニックアシドアニオン基を形成して分子内塩を形成しているものも好ましい。

【0085】
【化30】



(XI)

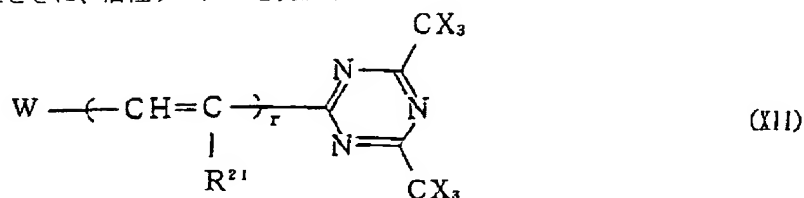
【0086】〔式(XI)中、 Z^4 、 Z^5 、 Z^6 、 Z^7 、及び Z^8 は各々独立して、酸素原子又は硫黄原子を示す。〕

【0087】本発明において、(C)成分のハロメチル基含有化合物は、(B)成分の前記シアニン系色素との共存下で光照射されたときに、活性ラジカルを発生する*

*ラジカル発生剤であって、少なくとも一つのモノ、ジ、又はトリハロゲン置換メチル基が s-トリアジン環に結合した s-トリアジン化合物が好ましく、下記一般式(XII)で表されるものが特に好ましい。

【0088】

【化31】



(XII)

【0089】〔式(XII)中、Xはハロゲン原子を示し、Wは置換基を有していてもよいアリール基又は複素環基を示し、 R^{21} は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、又はアリール基を示し、rは0~2の整数である。〕

【0090】これらの s-トリアジン化合物としては、具体的には、例えば、2-メチル-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-n-プロピル-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(α , α , β -トリクロロエチル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-フェニル-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(p-メトキシフェニル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(3,4-エポキシフェニル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(p-クロロフェニル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-[1-(p-メトキシフェニル)-2,4-ブタジエニル]-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-スチリル-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(p-メトキシスチリル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(p-i-プロピルオキシスチリル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(p-トリル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(4-メトキシナフチル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-フェニルチオ-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-ベンジルチオ-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-メチル-4,6-ビス(トリブロモメチル)-s-トリアジン、2-メトキシ-4,6-ビス(トリブロモメチル)-s-トリアジン等が挙げられ、中でも、2-メチル-4,6-ビス

ス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-フェニル-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(p-メトキシフェニル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(3,4-エポキシフェニル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-[1-(p-メトキシフェニル)-2,4-ブタジエニル]-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(p-メトキシスチリル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(p-i-プロピルオキシスチリル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン等が経時安定性に優れ好ましい。

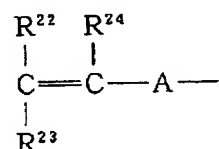
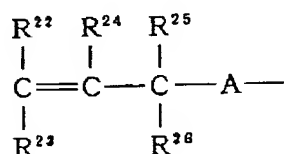
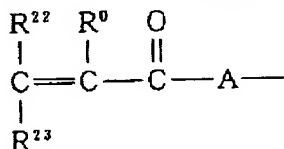
【0091】本発明における光重合性組成物は、前記(A)成分のエチレン性不飽和化合物と前記(B-1)成分のシアニン系色素カチオンと前記(B-2)成分の有機硼素アニオンとを含有するか、又は、前記(A)成分のエチレン性不飽和化合物と前記(B)成分のシアニン系色素と前記(C)成分のハロメチル基含有化合物とを含有するが、前記(A)成分の光重合性組成物全体に占める割合は、後述する他の成分の含有もあって、20~80重量%であるのが好ましく、30~70重量%であるのが特に好ましい。

【0092】又、前記(B-1)成分と(B-2)成分との合計量の光重合性組成物全体に占める割合は、0.05~20重量%であるのが好ましく、0.2~10重量%であるのが更に好ましい。これらの成分が前記範囲未満では、光重合性画像形成材として感度の低下を生じる傾向となり、前記範囲超過では、現像時に未露光部の残渣が生じ易い傾向となる。

【0093】又、前記(B)成分の光重合性組成物全体に占める割合、及び、前記(C)成分の光重合性組成物全体に占める割合は、各々、0.05~20重量%であ

るのが好ましく、0.2～10重量%であるのが更に好ましい。これらの成分が前記範囲未満では、光重合性画像形成材として感度の低下を生じる傾向となり、前記範囲超過では、現像時に未露光部の残渣が生じ易い傾向となる。

【0094】尚、本発明における光重合性組成物には、前記成分以外に、例えば、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸エステル、(メタ)アクリロニトリル、(メタ)アクリルアミド、マレイン酸、スチレン、酢酸ビニル、塩化ビニリデン、マレイミド等の単独又は共重合体、並びに、ポリアミド、ポリエステル、ポリエーテル、ポリウレタン、ポリビニルブチラール、ポリビニルピロリドン、ポリエチレンオキシド、アセチルセルロース等の有機高分子が結合材(D)成分として、光重合性組成物全体に占める割合として20～80重量%、特に*



【0098】〔式(XIIIa)、(XIIIb)、及び(XIIIc)中、R⁰は水素原子又はメチル基を示し、R²²～R²⁶は各々独立して、水素原子、ハロゲン原子、アミノ基、ジアルキルアミノ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、スルホ基、ニトロ基、シアノ基、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアリール基、置換基を有していてもよいアルコキシ基、置換基を有していてもよいアリールオキシ基、置換基を有していてもよいアルキルアミノ基、置換基を有していてもよいアリールアミノ基、置換基を有していてもよいアルキルスルホニル基、又は置換基を有していてもよいアリールスルホニル基を示し、Aは酸素原子、硫黄原子、イミノ基、又はアルキルイミノ基を示す。〕

【0099】前記一般式(XIIIa)で表されるエチレン性不飽和結合を側鎖に有する高分子結合材は、カルボキシ基含有重合体に、アリルグリシジルエーテル、グリシジル(メタ)アクリレート、α-エチルグリシジル(メタ)アクリレート、グリシジルクロトネート、グリシジ

*は30～70重量%の範囲で含有されているのが好ましい。

【0095】本発明において、(D)成分の前記有機高分子結合材としては、カルボキシ基含有重合体が好適であり、具体的には、(メタ)アクリル酸と(メタ)アクリル酸エステルとの共重合体が好ましく、このカルボキシ基含有重合体の酸価は10～250、重量平均分子量は0.5～50万であるのが好ましい。

【0096】更に、本発明における高分子結合材は、側鎖にエチレン性不飽和結合を有するものであるのが好適であり、そのエチレン性不飽和結合として、特に、下記一般式(XIIIa)、(XIIIb)、及び(XIIIc)で表されるものが好ましい。

【0097】

【化32】

(XIIIa)

(XIIIb)

(XIIIc)

ルイソクロトネート、クロトニルグリシジルエーテル、イタコン酸モノアルキルモノグリシジルエステル、フマル酸モノアルキルモノグリシジルエステル、マレイン酸モノアルキルモノグリシジルエステル等の脂肪族エポキシ基含有不飽和化合物、及び、特開平1-289820号公報に開示されるような、例えば、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル(メタ)アクリレート等の脂環式エポキシ基含有不飽和化合物等を、80～120℃程度の温度、1～50時間程度の時間で、カルボキシ基含有重合体の有するカルボキシ基の5～90モル%、好ましくは30～70モル%程度を反応させることにより製造される。

【0100】又、前記一般式(XIIIb)で表されるエチレン性不飽和結合を側鎖に有する高分子結合材は、アリル(メタ)アクリレート、3-アリルオキシ-2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、シンナミル(メタ)アクリレート、クロトニル(メタ)アクリレート、メタリル(メタ)アクリレート、N,N-ジアリル(メ

タ) アクリルアミド等の2種以上の不飽和基を有する化合物と、又、前記一般式(XIIIc)で表されるエチレン性不飽和結合を側鎖に有する高分子結合材は、ビニル(メタ)アクリレート、1-クロロビニル(メタ)アクリレート、2-フェニルビニル(メタ)アクリレート、1-プロペニル(メタ)アクリレート、ビニルクロトネート、ビニル(メタ)アクリルアミド等の2種以上の不飽和基を有する化合物と、それぞれ、(メタ)アクリル酸等の不飽和カルボン酸、又は更に不飽和カルボン酸エステルとを、前者の不飽和基を有する化合物の全体に占める割合を10~90モル%、好ましくは30~80モル%程度となるように共重合させることにより製造される。

【0101】又、本発明における光重合性組成物には、必要に応じて、その他(E)成分として、(1)前記(B-1)成分と(B-2)成分、或いは、前記(B)成分と(C)成分とからなる光重合開始剤系以外の重合開始剤として、例えば、特開昭58-29803号公報等に記載されるチオール化合物、及び、ジアルキルアミノ安息香酸アルキルエステル、ビスアミノベンゾフェノン、ビスアミノベンジル等のアミン化合物、並びに、本願出願人による特願平10-157177号明細書に記載される脂肪族アミノ酸エステル及びその誘導体、(2)有機又は無機の染料からなる着色剤、(3)トリアリールメタン、ビスアリールメタン、キサンテン化合物、フルオラン化合物、チアジン化合物、並びに、その部分骨格としてラクトン、ラクタム、スルトン、スピロピラン構造を形成させた化合物等の色素ロイコ体等の色素前駆体、(4)ジオクチルフタレート、ジドデシルフタレート、トリクレジルホスフェート、ジオクチルアジペート、トリエチレングリコールジカプリレート等の可塑剤、(5)三級アミン、チオール等の感度改善剤、(6)ヒドロキノ

ン、レゾルシノール、ピロガロール、p-メトキシフェノール、2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、β-ナフトール等の熱重合防止剤、等が添加されていてもよい。

【0102】本発明の光重合性画像形成材は、好ましくは、前記光重合性組成物の各成分を適当な溶媒に溶解した溶液として前記支持体表面に塗布した後、加熱、乾燥させて、前記支持体表面に前記光重合性組成物の層を形成させることにより製造される。

【0103】ここで、その溶媒としては、使用成分に対して十分な溶解度を持ち、良好な塗膜性を与えるものであれば特に制限はないが、例えば、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート等のセロソルブ系溶媒、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエー

ルアセテート、プロピレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールジメチルエーテル等のプロピレングリコール系溶媒、酢酸ブチル、酢酸アミル、酪酸エチル、酪酸ブチル、ジエチルオキサレート、ピルビン酸エチル、エチル-2-ヒドロキシブチレート、エチルアセトアセテート、乳酸メチル、乳酸エチル、3-メトキシプロピオン酸メチル等のエステル系溶媒、ヘプタノール、ヘキサノール、ジアセトンアルコール、フルフリルアルコール等のアルコール系溶媒、シクロヘキサノン、メチルアミルケトン等のケトン系溶媒、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン等の高極性溶媒、或いはこれらの混合溶媒、更にはこれらに芳香族炭化水素を添加したもの等が挙げられる。溶媒の使用割合は、光重合性組成物の総量に対して、通常、重量比で1~20倍程度の範囲である。

【0104】又、その塗布方法としては、従来公知の方法、例えば、回転塗布、ワイヤーバー塗布、ディップ塗布、エアナイフ塗布、ロール塗布、ブレード塗布、及びカーテン塗布等を用いることができる。塗布量は用途により異なるが、乾燥膜厚として、通常、0.3~7μm、好ましくは0.5~5μm、特に好ましくは1~3μmの範囲とする。尚、その際の乾燥温度としては、例えば、60~170℃程度、好ましくは70~150℃程度、乾燥時間としては、例えば、5秒~10分間程度、好ましくは10秒~5分間程度が採られる。

【0105】尚、通常、前記光重合性組成物層の上には、酸素による重合禁止作用を防止するために、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリエチレンオキシド、セルロース等の酸素遮断層が設けられる。

【0106】本発明の光重合性画像形成材の光重合性組成物層を画像露光する光源としては、カーボンアーク、高圧水銀灯、キセノンランプ、メタルハライドランプ、蛍光ランプ、タングステンランプ、ハロゲンランプ、HeNeレーザー、アルゴンイオンレーザー、YAGレーザー、HeCdレーザー、半導体レーザー、ルビーレーザー等のレーザー光源が挙げられるが、特に、700nm以上の近赤外線レーザー光線を発生する光源が好ましく、例えば、ルビーレーザー、YAGレーザー、半導体レーザー等の固体レーザーを挙げることができ、特に、小型で長寿命な半導体レーザーやYAGレーザーが好ましい。これらの光源により、通常、走査露光した後、現像液にて現像し画像が形成される。

【0107】本発明の光重合性画像形成材における光重合性組成物は、700~1300nmの近赤外線領域の範囲で、例えば、半導体レーザーを用いて10⁸ W/m²以上の高密度光強度で露光した場合、10² W/m²以下の低密度光強度で露光した場合に比して5倍以上、好ましくは10倍以上の感度を示し、そして、この感度の差により、通常の白色蛍光灯下におけるセーフライト

性（作業適性）を発現させることができる。

【0108】本発明の前記光重合性画像形成材を画像露光した感光体の現像に用いる現像液としては、例えば、珪酸ナトリウム、珪酸カリウム、珪酸リチウム、珪酸アンモニウム、メタ珪酸ナトリウム、メタ珪酸カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、炭酸ナトリウム、重炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、第二リン酸ナトリウム、第三リン酸ナトリウム、第二リン酸アンモニウム、第三リン酸アンモニウム、硼酸ナトリウム、硼酸カリウム、硼酸アンモニウム等の無機アルカリ塩、モノメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、モノイソプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、モノブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モノイソプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン等の有機アミン化合物の0.1～5重量%程度の水溶液からなるアルカリ現像液を用いる。

【0109】

【実施例】以下、本発明を実施例によりさらに具体的に説明するが、本発明はその要旨を越えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。尚、以下の実施例及び比較例において光重合性組成物の各成分には以下のものを用いた。

【0110】（A）成分；エチレン性不飽和化合物

- ①一般式(I)における具体例(I-1)で示した（メタ）アクリロイルオキシアルキル基含有ウレタン化合物
- ②一般式(I)における具体例(I-2)で示した（メタ）アクリロイルオキシアルキル基含有ウレタン化合物
- ③一般式(I)における具体例(I-3)で示した（メタ）アクリロイルオキシアルキル基含有ウレタン化合物
- ④一般式(I)における具体例(I-4)で示した（メタ）アクリロイルオキシアルキル基含有ウレタン化合物
- ⑤一般式(I)における具体例(I-8)で示した（メタ）アクリロイルオキシアルキル基含有ウレタン化合物
- ⑥一般式(II)におけるメタアクリロイルオキシエチルホスフェートとビス（メタアクリロイルオキシエチル）ホスフェートとの1：1の混合物
- ⑦一般式(III)における2，2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパンのアクリロイルジエチレンオキシド付加物
- ⑧一般式(IV)におけるトリス（アクリロイルオキシエチル）アミン
- ⑨トリメチロールプロパントリアクリレート

【0111】（B-1）成分；シアニン系色素カチオン

- ①一般式(VI)における具体例(VI-7)で示したインドール系色素カチオン
- ②一般式(VI)における具体例(VI-7)で示したインドール系色素カチオンと、4フッ化硼素アニオンとの塩

（B-2）成分；有機硼素アニオン

①一般式(IX)におけるn-ブチルトリフェニル硼素アニオン

②テトラメチルアンモニウムカチオンと一般式(IX)におけるn-ブチルトリフェニル硼素アニオンとの塩

③テトラメチルアンモニウムカチオンと一般式(IX)におけるn-ブチルトリス（2，6-ジフルオロフェニル）硼素アニオンとの塩

【0112】（B）成分；シアニン系色素カチオンと有機硼素アニオン以外の対アニオンとの塩

①一般式(VI)における具体例(VI-5)で示したインドール系色素カチオンと、そのシクロペンテン環に置換基として、塩素原子に換えて、一般式(X)におけるZ³が酸素原子、R¹⁹及びR²⁰がメチル基であるバルビツル酸アニオン基を有する分子内塩のインドール系色素

②一般式(VI)における具体例(VI-5)で示したインドール系色素カチオンと、そのシクロペンテン環に置換基として、塩素原子に換えて、一般式(X)におけるZ³が硫黄原子、R¹⁹及びR²⁰がメチル基であるチオバルビツル酸アニオン基を有する分子内塩のインドール系色素

③一般式(VI)における具体例(VI-7)で示したインドール系色素カチオンと、4フッ化硼素アニオンとの塩

【0113】（C）成分；ハロメチル基含有化合物

- ①一般式(XII)における2-メチル-4，6-ビス（トリクロロメチル）-s-トリアジン
- ②一般式(XII)における2-（p-メトキシフェニル）-4，6-ビス（トリクロロメチル）-s-トリアジン
- ③一般式(XII)における2-（p-メトキシチル）-4，6-ビス（トリクロロメチル）-s-トリアジン
- ④一般式(XII)における2-（4-メトキシナフチル）-4，6-ビス（トリクロロメチル）-s-トリアジン

【0114】（D）成分；高分子結合材

- ①メチルメタクリレート（35モル%）／イソブチルメタクリレート（20モル%）／イソブチルアクリレート（10モル%）／メタクリル酸（35モル%）共重合体（重量平均分子量7万）に、3，4-エポキシシクロヘキシルメチルアクリレートを反応させて得られた反応生成物（酸化60、メタクリル酸成分のカルボキシル基の60モル%が反応）。
- ②α-メチルスチレン／アクリル酸共重合体（重量平均分子量1.5万、酸価240、Johnson社製「SCX-690」）に3，4-エポキシシクロヘキシルメチルアクリレートを反応させて得られた反応生成物（酸化約170、アクリル酸成分のカルボキシル基の50モル%が反応）。

【0115】（E）成分；その他成分（重合開始剤）

- ①N-フェニル-β-アミノプロピオン酸メチル
- ②2，2'-ビス（o-クロロフェニル）-4，4'，5，5'-テトラフェニルビイミダゾール
- ③ビス（ジ-tert-ブチルジパーオキシフタロイル）ケトン

④ジシクロペンタジエニルチタニウムビス(2, 6-ジフルオロ-3-(1-ピロリル)フェニル)

【0116】実施例1~16、比較例1~10

厚さ0.24mmのアルミニウム板を用い、その表面を、5重量%水酸化ナトリウム水溶液中で60℃で1分間脱脂処理した後、0.5モル/リットルの塩酸水溶液中で、28℃、60A/dm²の電流密度で40秒間電解エッチング処理し、次いで、4重量%水酸化ナトリウム水溶液中で60℃で12秒間デスマット処理した後、20重量%硫酸水溶液中で、20℃、3.5A/dm² 10の電流密度で1分間陽極酸化処理し、更に、80℃の熱水で20秒間封孔処理し、水洗、乾燥して光重合性平版印刷版用の支持体を作製した。尚、比較例9用として、硫酸に換えて磷酸を用いて陽極酸化処理した点のみ異ならしめた支持体を作製した。得られた支持体につき、その表面のガムテープの剥離強度を測定し、以下の基準で評価し、結果を表1に示した。

【0117】A; 剥離強度が50g/cm以上、350g/cm未満。

B; 剥離強度が350g/cm以上、450g/cm未満。 20

C; 剥離強度が450~500g/cm。

D; 剥離強度が500g/cm超過。

【0118】次いで、得られたアルミニウム板支持体表面に、表1に示す、(A)成分と、(B-1)成分と

(B-2)成分、又は、(B)成分と(C)成分の表1に示す量と、更に、(D)成分として前記高分子結合材①35重量部と前記高分子結合材②10重量部と、

(E)成分として銅フタロシアニン顔料6重量部とを、シクロヘキサン500重量部とメチルセロソルブ500 30重量部との混合溶媒に室温で10分間攪拌して調液した塗布液をワイヤーバーを用いて塗布し、80℃で2分間乾燥させて膜厚2μmの光重合性組成物層を形成し、更にその上に、ポリビニルアルコール水溶液を塗布し、80℃で2分間乾燥させて膜厚3μmのオーバーコート層を形成して光重合性平版印刷版を作製した。

【0119】得られた光重合性平版印刷版を、直径7cmのアルミニウム製回転ドラムに、光重合性組成物層が外側になるように固定した後、830nm、30mWの半導体レーザー(日立製作所製「HL8325C」)の 40ビームを20μmに集光した光強度密度100W/m²のビームスポットを用いて、300~1000rpmの各種回転数にて走査露光し、次いで、0.7重量%の炭酸ナトリウムと0.5重量%のアニオン性界面活性剤

(花王社製「ペレックスNBL」)とを含有する水溶液を用いて現像することにより走査線画像を形成させ、線画像が形成される露光ドラムの最高回転数により感度を評価し、その各回転数から換算された露光量(mJ/cm²)と共に、結果を表1に示した。

【0120】又、その各露光量で、175線網点画像露光を行い、前記と同様の現像処理を施して画像を形成させて平版印刷版を作製した。得られた平版印刷版を平版印刷機(三菱重工業社製、「DAIYA 1F-2」)を用いてアート紙(三菱製紙社製)上に印刷し、10万枚印刷した際の印刷物の網点画像を目視観察し、1~5%の面積の網点画像部分の再現性から、以下の基準で印刷画像再現性を評価した。

【0121】A; 1~5%の網点が再現している。

B; 2~5%の網点が再現している。

C; 3~5%の網点が再現している。

D; 5%以下の網点が再現していない。

【0122】一方、前記で得られた光重合性平版印刷版を55℃で3日間放置した後、前記と同様の現像処理を行い、その表面の反射吸光度を、フィルターなしの反射濃度計(マクベス社製「RD-514」)を用いて測定し、この値から、光重合性組成物層形成前の支持体表面の反射吸光度の値を差引いた値により、以下の基準で、支持体上に残留した光重合性組成物層の量を評価し、結果を表1に示した。

【0123】A; 反射吸光度が0.02未満。

B; 反射吸光度が0.02以上、0.04未満。

C; 反射吸光度が0.04以上、0.06未満。

D; 反射吸光度が0.06以上。

【0124】又、一方、前記で得られた実施例1~16の光重合性平版印刷版を白色蛍光灯(三菱電機社製36W白色蛍光灯「ネオルミスーパーFLR40S-W/M/36」)の400ルクスの光強度照射下に1時間放置した後、前記と同様の現像処理を行ったところ、組成物層は全て溶解除去されていることが確認された。

【0125】実施例17

支持体としてガラス板(コーニング社製「No. 7059」)を用いた外は、実施例2と同様にして光重合性平版印刷版を作製して、画像露光し、現像した。支持体表面のガムテープ剥離強度はA、ドラム回転数は500rpm、経時安定性はAであった。

【0126】

【表1】

表1

	実施例															
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
光重合性組成物 (重量部) (A) 成分	②(25)	←	←	←	←	←	←	←	①(25)	②(25)	←	③(25) ⑤(5)	④(25)	⑤(25)	←	②(25) ⑥(5)
	⑥(5)	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←
	⑦(25)	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←
	①(X 5)	②(X 2)	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←
	①	②(X 5)	③(X 5)	③(X 2)	①(X 2) ①(X 5)	②(X 5)	③(X 5)	④(X 5)	③(X 5)	←	←	←	←	←	←	②(X 2) ←
光重合性画像形成材 支持体のガムテープ粘着強度	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
感度	700	600	400	600	400	600	800	600	780	800	900	750	750	700	800	800
露光量(ml/cm ²)	85	100	150	100	150	100	75	100	77	75	66	80	80	85	75	75
印刷画像再現性	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
経時安定性	A	A	A	A	A	A	A	A	A	C	A	A	A	A	A	A

・ (B-1) カチオンと (B-2) アニオンの塩

表1 (続き)

	比較例									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
光重合性組成物 (重畳部)										
(A) 成分	②(25)	←	←	←	←	←	←	←	←	
	⑤(5)	←	←	←	←	←	←	←	←	
	⑦(25)	←	←	←	←	←	←	←	←	←
										⑨(25)
(B-1) 成分				②(2)	←	←				
(B-2) 成分										
(B) 成分	①(2)	←	←				②(2)	←	←	①(2)
(C) 成分										③(5)
(E) 成分	②(5)	③(5)	④(5)	②(5)	③(5)	④(5)	②(5)	③(5)	④(5)	
光重合性画像形成材										
支持体のガムテープ剥離強度	A	A	A	A	A	A	A	A	A	D
感度	—	—	—	—	—	—	—	—	—	650
ドラム最高回転数	—	—	—	—	—	—	—	—	—	92
露光量(mJ/cm ²)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
印刷画像再現性	—	—	—	—	—	—	—	—	—	D
経時安定性	—	—	—	—	—	—	—	—	—	D

** 「—」 ; 光重合性組成物層が溶出し画像形成できず、評価不可。

【0128】

* 領域の光に対しては感応せず、白色蛍光灯下における取

【発明の効果】本発明によれば、近赤外線領域の光に対 30 扱性にも優れた光重合性画像形成材を提供することができ
 して高感度を示し、経時安定性に優れると共に、紫外線*

フロントページの続き

(72)発明者 長尾 卓美
 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地
 三菱化学株式会社横浜総合研究所内

Fターム(参考) 2H025 AA00 AA01 AA11 AA16 AB03
 AC01 AC08 AD01 BC13 BC31
 BC45 BC51 CA14 CA28 CA39
 CA42 DA18
 2H096 AA06 BA05 EA02 EA04 EA23